

DERWENT-ACC-NO: 2002-398255

DERWENT-WEEK: 200243

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Gravure printing ink solvent composition, for gravure printing, comprises 1,3-dioxolane type compound(s)

PATENT-ASSIGNEE: MITSUI CHEM INC[MITA]

PRIORITY-DATA: 2000JP-0206142 (July 7, 2000)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 2002020670 A	January 23, 2002	N/A	005	C09D 011/02

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2002020670A	N/A	2000JP-0206142	July 7, 2000

INT-CL (IPC): B41M001/10, C09D011/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2002020670A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A novel gravure printing ink solvent composition (P1) contains 1,3-dioxolane type compound(s) (A).

DETAILED DESCRIPTION - A novel gravure printing ink solvent composition (P1) contains 1,3-dioxolane type compound(s) (A) of formula (1).

R1-R6 = hydrogen atom or optionally substituted 1-6C alkyl or optionally substituted phenyl group.

An INDEPENDENT CLAIM is also included for a gravure printing ink composition (P2) in which pigment, binder resin, and solvent are contained, and the solvent is (P1).

USE - (P1) is suitably used for formulations of (P2). (P2) is suitable for gravure printing.

ADVANTAGE - (P) has a solvent effect similar to, or better than, toluene type solvents that are environmentally unfavorable.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

DERWENT-CLASS: E1

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-20670

(P2002-20670A)

(43) 公開日 平成14年1月23日 (2002.1.23)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マ-ト\* (参考)

C 0 9 D 11/02

C 0 9 D 11/02

2 H 1 1 3

B 4 1 M 1/10

B 4 1 M 1/10

4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願2000-206142(P2000-206142)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(22) 出願日

平成12年7月7日 (2000.7.7)

(72) 発明者 小野 恭子

大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井化学株式会社内

(72) 発明者 土橋 正典

大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井化学株式会社内

(74) 代理人 100076613

弁理士 苗村 新一 (外1名)

最終頁に続く

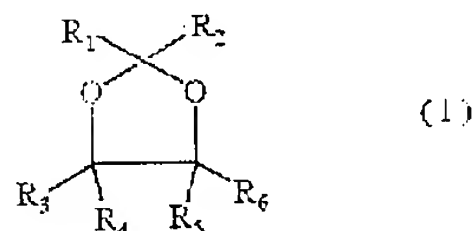
(54) 【発明の名称】 印刷インキ溶剤

(57) 【要約】

【課題】 環境上好ましくトルエンのような化合物を使用せず、しかも、効果としてはトルエン系溶剤と同様ないしそれ以上の良好な効果が得られるグラビア印刷インキ溶剤を提供すること。

【手段】 トルエンに代る溶剤として、一般式 (1)

【化1】



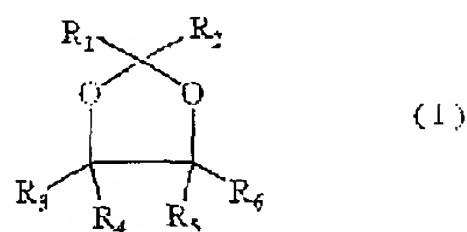
(式中、R<sub>1</sub> ~ R<sub>6</sub> は、水素原子、置換基を有することもある炭素数1~6のアルキル基、置換基を有することもあるフェニル基を表わす。) で表わされる1, 3-ジオキサラン系化合物を含有することを特徴とするグラビア印刷インキ溶剤であり、これにより、環境上の問題もなく、グラビア印刷インキ組成物の提供及びこれを用いて優れた効果が得られるグラビア印刷が可能である。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(1)

【化1】



(式中、 $R_1 \sim R_6$  は、水素原子、置換基を有することもある炭素数1～6のアルキル基、置換基を有することもあるフェニル基を表わす。)で表わされる1, 3-ジオキソラン系化合物を含有することを特徴とするグラビア印刷インキ溶剤。

【請求項2】顔料、バインダー及び溶剤を含有してなるグラビア印刷インキ組成物において、溶剤が請求項1に記載のグラビア印刷インキ溶剤であることを特徴とするグラビア印刷インキ用組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、グラビア印刷に適したグラビア印刷用インキ溶剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、グラビア印刷インキの溶剤としては、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、又は、これらの芳香族炭化水素とヘキサンなどの脂肪族炭化水素の混合物が使用されている。これらの溶剤は塗料樹脂の溶解性、印刷後の粘性と蒸発速度のバランス、グラビア印刷における塗料樹脂の溶解性において優れた溶剤であるが、トルエンは毒性が強く環境上好ましくない物質である。それゆえ、グラビア印刷インキの溶剤として、印刷適性が良好で、毒性が小さく、取り扱いの簡便な溶剤が望まれていた。

【0003】

【本発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、安全性に優れたトルエンと同等以上の性能を有するグラビア印刷用インキ溶剤を提供することである。

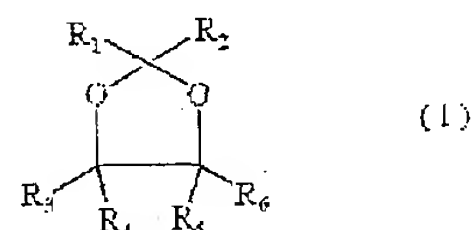
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、1, 3-ジオキソラン類をトルエンやキシレン等の芳香族化合物に変えてなるグラビア印刷用インキ溶剤が、優れた印刷適性を示すことを見出し本発明に到った。1, 3-ジオキソラン類は、毒性も比較的小さく、樹脂、油脂、染料の溶剤として幅広く使用される優れた溶剤であり、インクジェット用水性インキの溶剤として提案されているが(特開昭62-177075)、トルエンを主成分とする脂肪族炭化水素との混合物が殆どであるグラビア印刷インキ溶剤の代替となる溶剤としての提案はいまだなされていない。

【0005】すなわち、本発明は、一般式(1)

2

【化2】



(式中、 $R_1 \sim R_6$  は、水素原子、置換基を有することもある炭素数1～6のアルキル基、置換基を有することもあるフェニル基を表わす。)で表わされる1, 3-ジオキソラン系化合物を含有することを特徴とするグラビア印刷インキ溶剤である。

【0006】すなわち、古くからグラビア印刷用インキ溶剤として広く使用されている、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、又これらの化合物と脂肪族炭化水素である溶剤における、芳香族炭化水素を1, 3-ジオキソラン系化合物に代替して用いる新規のグラビア印刷用インキ溶剤である。

【0007】本発明のグラビア印刷用インキ溶剤における1, 3-ジオキソラン類は、前記一般式(1)で表わされる化合物であり、式中の $R_1 \sim R_6$  は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、置換基を有する炭素数1～6のアルキル基、フェニル基、置換基を有するフェニル基等である。1, 3-ジオキソラン類としては、例えば、1, 3-ジオキソラン、2-メチル-1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、2-エチル-1, 3-ジオキソラン、4-エチル-1, 3-ジオキソラン、2-プロピル-1, 3-ジオキソラン、4-プロピル-1, 3-ジオキソラン、2-ブチル-1, 3-ジオキソラン、4-ブチル-1, 3-ジオキソラン、2-ペンチル-1, 3-ジオキソラン、4-ペンチル-1, 3-ジオキソラン、2-ヘキシル-1, 3-ジオキソラン、4-ヘキシル-1, 3-ジオキソラン、2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソラン、2, 2-ジメチル-4-メチル-1, 3-ジオキソラン、2, 2-ジエチル-4-メチル-1, 3-ジオキソラン、2, 2-メチルプロピル-4-メチル-1, 3-ジオキソラン、2, 2-ジメチル-4-(2-クロロ)エチル-1, 3-ジオキソラン、2, 2-ジメチル-4-ヒドロキシエチル-1, 3-ジオキソラン、2-フェニル-1, 3-ジオキソラン、4-フェニル-1, 3-ジオキソラン、2, 2-ジメチル-4-フェニル-1, 3-ジオキソラン、2-(4-ヒドロキシ)フェニル-1, 3-ジオキソランなどがあげられる。

【0008】本発明のグラビア印刷用インキ溶剤において、1, 3-ジオキソラン類と混合する有機溶剤としては、次のエステル類、アルコール類、ケトン類、エーテル類及び石油系炭化水素溶剤から選ばれる溶媒である。例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸-n-プロピル、酢酸-n-ブチル、酢酸第二ブチル等のエステル類、メタノール、エタノール、n-プロ

ピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、第2ブチルアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエーテル類及び、石油系炭化水素溶剤などがあげられる。

【0009】本発明のグラビア印刷インク溶剤において、1, 3-ジオキソラン化合物の含有量は、20~80重量%、更に好ましくは40~70重量%である。

【0010】また、本発明のグラビア印刷インク溶剤を調製に際して、1, 3-ジオキソラン系化合物は単独で使用しても良いが、1, 3-ジオキソラン系化合物に、(1) オキサゾリジン類、(2) オキシラン類、(3) オルト酸エステル類、(4) オルトカルボン酸エステル類、(5) 有機酸無水物類、(6) N-アシルイミダゾール類、(7) 水素化カルシウム又は塩化カルシウム(8) 硫酸塩類、(9) 炭酸ナトリウム、(10) ゼオライト類のうち1種もしくは、1種以上を添加して使用することも出来る。

【0011】オキサゾリジン類(1)とは、例えばオキサゾリジン、N-メチルオキサゾリジン、N-エチルオキサゾリジンなどのN-アルキルオキサゾリジンなどであり、オキシラン類(2)とは、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブテンオキサイドなどであり、オルトカルボン酸エステル類(3)とは、オルトギ酸トリメチル、オルトギ酸トリエチルなどであり、オルト酸エステル類とはオルト珪酸メチル、オルト珪酸エチル、オルトリン酸トリエチルなどであり、有機酸無水物とは、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水コハク酸などであり、N-アシルイミダゾール類とは、N-アセチルイミダゾールなどであり、硫酸塩類とは、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウムなどであり、ゼオライト類とは、モレキュラーシーブ4A、モレキュラーシーブ5Aなどの合成ゼオライトである。

【0012】これらの添加量は、1, 3-ジオキソラン類に対して0.0005重量%から5.0重量%である。上記の添加物の中には、1, 3-ジオキソラン類に不溶解の化合物、もしくは不溶解物が生成してくるものもあるが、その場合はこれらを濾過して除いた後、インク溶剤として使用する。これらの添加剤を含有させることにより1, 3-ジオキソラン系化合物の酸化や加水分解を防止でき安定性を高める効果がある。

【0013】以上の本発明に係る一般式(1)で表わされる1, 3-ジオキソラン系化合物、混合用の有機溶媒、及び必要により用いる添加剤を上述の混合量の範囲

で混合して本願発明のグラビア印刷インク溶剤を調整することができる。調製方法は特に特定されず、上記成分が均一に混合できる方法であればよい。

【0014】本発明のグラビア印刷インク溶剤は、例えば、通常使用されるインキ用顔料、バインダー及びワックス等と共に均一に混合してグラビア印刷用インキ組成物の調製に用いられる。このようにして得られるインキ組成物は、表層にワニスの浮き、顔料の沈降がほとんど認められず、またこのインキ組成物による印刷は、印刷皮膜の付着性や耐熱性などにおいて、トルエンを溶媒とする場合とほとんど遜色のない優れた効果が得られる。したがって、古くから使用されていたトルエンのような有害物質とされる芳香族炭化水素を溶剤としないグラビア印刷用のインキ組成物を提供することができるので、工業的に環境問題を低減させたグラビア印刷が実施可能になる。

【0015】以下に実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。

#### 【実施例】実施例1

下記混合物をビーズミルで混練し、本発明に係るグラビア印刷インキを調製し評価を行った。

顔料 (2酸化チタン)	: 30重量%
バインダー	: 20重量%
有機溶剤	: 49.5重量%
ポリエチレンワックス	: 0.5重量%

【0016】溶剤の組成を以下の通りとした。

2-メチルジオキソラン (添加剤無し)	: 60重量%
メチルエチルケトン	: 30重量%
イソプロピルアルコール	: 10重量%

【0017】(顔料分散安定性試験法) 調製したグラビア印刷インキ組成物を内径10mm、長さ180mmの試験管に入れ、室温で1週間静置し顔料分離の状況を判定した。

分離が無い	: ○
僅かに表層にワニスの浮きが認められる	: △
顔料の沈降が認められる	: ×

【0018】(乾燥性の試験法) 表面が平滑なガラス板上に調製したグラビア印刷インキ組成物を約1g滴下し、2milのフィルムアプリーターで製膜後、その表面を指先で触れて粘着性が無くなるまでの時間を測定する。(試験温度は20±0.5℃、湿度65±3%RHとする)

【0019】(印刷インキ組成物皮膜の調整法) 表面処理ポリプロピレンフィルム上に調製したグラビア印刷インキ組成物を約1g滴下し、2milのフィルムアプリーターで製膜後、ドライヤーで約10秒程度乾燥させ室温で1日以上養生する。

【0020】(付着性の試験法) 上記の方法で調製したグラビア印刷インキ組成物皮膜にセロハン粘着テープ



5

(No. 405 ニチバン製)を貼り付け、親指先で5～6回強くこすり、粘着テープを素早く引き剥がした時の剥離状況を観察する。

剥離面積20%以下 : ○

剥離面積20～50% : △

剥離面積50%以上 : ×

粘着感が全く無い

: ○

多少粘着感があるが、簡単に剥離してインキ移りが全く無い : △

粘着感があり剥離後、インキ移りがある : ×

完全に粘着して剥離できない : ××

#### 【0022】〈試験結果〉

顔料分散安定性 : ○

乾燥性 : 65秒

付着性 : ○

耐熱性 : ○

#### 【0023】実施例2

溶剤の組成を以下の通りとした以外は、同様に評価を実※

1, 3-ジオキソラン

(N-メチルオキサゾリジン1000ppm添加) : 65重量%

酢酸エチル : 30重量%

イソプロピルアルコール : 5重量%

#### 【0025】実施例4

溶剤の組成を以下の通りとした以外は、同様に評価を実★

2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソラン

(添加剤無し) : 60重量%

酢酸エチル : 10重量%

イソプロピルアルコール : 30重量%

#### 【0026】実施例5

溶剤の組成を以下の通りとした以外は、同様に評価を実☆

2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソラン

(プロピレンオキサイド3000ppm添加) : 50重量%

酢酸エチル : 20重量%

イソプロピルアルコール : 30重量%

#### 【0027】実施例6

溶剤の組成を以下の通りとした以外は、同様に評価を実◆

4-メチル-1, 3-ジオキソラン(硫酸ナトリウム 10000ppm添加、使用前に濾過) : 65重量%

メチルエチルケトン : 20重量%

イソプロピルアルコール : 15重量%

#### 【0028】実施例7

溶剤の組成を以下の通りとした以外は、同様に評価を実\*

2-エチル-1, 3-ジオキソラン

(オルト珪酸トリエチル 1000ppm添加) : 40重量%

メチルエチルケトン : 35重量%

イソプロピルアルコール : 25重量%

#### 【0029】実施例8

溶剤の組成を以下の通りとした以外は、同様に評価を実※

3, 4-ジメチル-1, 3-ジオキソラン : 65重量%

メチルエチルケトン : 20重量%

イソプロピルアルコール : 15重量%

6

\*完全剥離 : ××

【0021】(耐熱性の試験法) 上記の方法で調製したグラビア印刷インキ組成物皮膜とアルミホイルを重ね合わせて、ヒートシール試験機で100℃×1kg/cm×2秒の条件下でヒートシール試験を行う。

※施した。

1, 3-ジオキソラン (添加剤無し) : 65重量%

酢酸エチル : 30重量%

イソプロピルアルコール : 5重量%

#### 【0024】実施例3

溶剤の組成を以下の通りとした以外は、同様に評価を実施した。

★施した。

☆施した。

◆施した。

40\*施した。

※施した。

## 【0030】参考例1

溶剤の組成を以下の通りとした以外は、同様に評価を実施した。

トルエン : 60重量%  
メチルエチルケトン : 30重量%  
イソプロピルアルコール : 10重量%

## 【0031】参考例2

溶剤の組成を以下の通りとした以外は、同様に評価を実施した。

トルエン : 65重量%  
酢酸エチル : 35重量%

表-1 評価結果

\* イソプロピルアルコール : 5重量%

## 【0032】参考例3

溶剤の組成を以下の通りとした以外は、同様に評価を実施した。

トルエン : 50重量%  
酢酸エチル : 10重量%  
イソプロピルアルコール : 30重量%

結果を表-1に示す。

## 【0033】

10 【表1】

\*

No	インキ組成物の評価結果		インキ組成物皮膜の評価結果	
	顔料分散安定性	乾燥性(秒)	付着性	耐熱性
実施例1	○	75	○	○
実施例2	○	82	△	○
実施例3	○	88	△	○
実施例4	△	61	○	○
実施例5	△	63	○	○
実施例6	○	76	△	△
実施例7	△	64	○	○
実施例8	△	92	○	○
参考例1	○	70	○	○
参考例2	○	78	△	○
参考例3	○	63	△	○

## 【0034】

【発明の効果】本発明のグラビア印刷インキ溶剤は、表層にワニスの浮き、顔料の沈降がほとんど認められないグラビア印刷インキ組成物を提供する。またこのインキ※

※組成組成物による印刷は、印刷皮膜の付着性や耐熱性などにおいて、トルエンを溶媒とする場合とほとんど遜色の優れた効果が得られる。工業的に環境問題を低減させたグラビア印刷が実施可能になる。

フロントページの続き

(72)発明者 大川 尚  
大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井化学  
株式会社内

Fターム(参考) 2H113 AA03 BA03 BC00 DA21  
4J039 BC31 BE01 BE12 CA07 EA45  
GA03